

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037987

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
B65D 65/02
C08J 3/24
C08J 5/00
C08K 5/00
C08K 5/14
C08L 23/16
D01F 6/92
D04H 3/00

(21)Application number : 2000-224867

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : KANAMORI KENJI

(54) POLYLACTIC ACID COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid composition which has improved in melting properties, mechanical properties, shock proof properties, the appearance of a molding and the like.

SOLUTION: The polylactic acid composition is prepared by mixing a polylactic acid (A) with a thermoplastic elastomer containing an ethylene-propylene-diene rubber (ERDM) as a rubber component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37987

(P2002-37987A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

| (51) IntCl ⁷ | 識別記号 | FI | キーワード (参考) |
|-------------------------|------|---------------|----------------|
| C 0 8 L 67/00 | | C 0 8 L 67/00 | 3 E 0 8 6 |
| B 6 5 D 65/02 | BRQ | B 6 5 D 65/02 | BRQF 4 F 0 7 0 |
| | BSF | | BSFF 4 F 0 7 1 |
| | BSR | | BSRF 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 J 3/24 | CES | C 0 8 J 3/24 | CESZ 4 L 0 3 5 |

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-224867 (P2000-224867)

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内

(74) 代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、熔融特性、機械特性、耐衝撃性、成形品外観などが改善されたポリ乳酸系組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、ポリ乳酸 (A) とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) を含む熱可塑性エラストマー (B) とが混合されたことを特徴とするポリ乳酸系組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）とが混合されたことを特徴とするポリ乳酸系組成物。

【請求項2】ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）がそれぞれ単独及び又は相互に架橋構造を有することを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項3】ポリ乳酸（A）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）とが熔融混合されたことを特徴とする請求項1又は2記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項4】ラジカル反応開始剤（C）が、混合する樹脂の総量（A+B）に対して0.01～5.0重量部含まれることを特徴とする請求項2記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項5】ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）の混合比が、（A）／（B）の重量比で99／1～50／50であることを特徴とする請求項1～4記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項6】ラジカル反応開始剤（C）が、過酸化物質より選ばれた1つまたは2つ以上からなるものであることを特徴とする請求項3～5記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項7】ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）を窒素雰囲気下100～250℃の条件で熔融混合することを特徴とするポリ乳酸系組成物の製造方法。

【請求項8】請求項1～6記載の組成物からなるフィルム、シート、被覆紙、ブロー成形体、射出成形体、押出し成形体、繊維（マルチフィラメント、モノフィラメント）、または不織布、包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてポリ乳酸と特定の熱可塑性エラストマーからなる成形性が良好で、かつ強度・耐衝撃性に優れたポリ乳酸系組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂からなる成形品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂による研究が活発に行われている。その1例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、融点が150～180℃と比較的高く、しかも透明性に優れる為、成型用材料として期待されている。しかし、ポリ乳酸は、その剛直な分子構造の為に、強度は高い一方、耐衝撃性に劣り脆いという欠点がある。

【0003】又、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルは、一般に柔軟性・耐衝撃性に優れているが、ポリ乳酸に比べ低融点60～110℃、ガラス転移温度も室温以下で結晶性も高い為不透明であり、強度も低い。このように、現在市販されているいずれの生分解性樹脂も、単独ではそれぞれ欠点を有し、機械特性のバランスに優れた成形品が得られていないのが現状であり、改良が望まれている。

【0004】特許公報2725870号では、ポリ乳酸にセグメント化ポリエステル、天然ゴム、スチレンブタジエン共重合体を混合する事で耐衝撃性を改善できる記載されているが、一般にこれらの材料とポリ乳酸は相溶性が悪く、耐衝撃性は改善されるもののブレンドムラが発生し易く、製品とした場合、見た目に劣るだけでなく機械的強度も安定しない。又、より優れた耐衝撃性を得るには、改質剤添加量の増加が必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリ乳酸に特定の熱可塑性エラストマーをブレンドし、それを相溶化する事で、溶融特性、機械特性、耐衝撃性、成形品外観などが改善されたポリ乳酸系組成物を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、ポリ乳酸と特定の熱可塑性エラストマーを主原料とし、さらに過酸化物質によりポリマー同志を反応させる事により相溶化する事で、安定して優れた機械特性を有し、表面性にも優れる事を見いだした。すなわち、本発明は、ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）を混合したことを特徴とする組成物に関するものである。又、本発明は、ポリ乳酸（A）とEPDMを含む熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）を窒素雰囲気下にて熔融混合した、剛性、靱性及び耐熱性に優れ、かつ透明性に優れたポリ乳酸系組成物及びその製造方法に関するものである。さらに本発明は、その組成物より得た各種成形品に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリ乳酸（A）とは、実質的にL-乳酸及び／又はD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成されるポリマーである。ここで「実質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいても良いという意味である。

【0007】ポリ乳酸（A）の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法（ラクチド法）であるが、乳酸を直接縮合重合しても構わない。また、分子量として50は、重量平均分子量で、50,000～300,000

の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械物性等が十分発現されず、上回る場合は加工性に劣る。

【0008】ポリ乳酸(A)が、L-乳酸及び/又はD-乳酸に由来するモノマー単位からだけなる 合には、重合体は結晶性で高融点を有する。しかも、L-乳酸、D-乳酸由来のモノマー単位の比率(L/D比と略称する)を変化させることにより、結晶性・融点を自在に調節する事ができるので、用途に応じ、実用特性を制御する事が可能である。

【0009】本発明において、ゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)を含む熱可塑性エラストマー(B)としては、ゴム成分としてEPDMを含んでいれば特に限定されず、他の複数の成分がブレンド及び/又は共重合されていても構わない。例えばアクリル、スチレンとEPDMを共重合したものは、宇部サイコン株式会社製UCLモディファイヤーレジネ500N、E700Nとして市販されている。

【0010】熱可塑性エラストマー中のゴム成分が多い程、得られる成型品の耐衝撃性は優れるが、反面ポリ乳酸との相溶性は悪くなる傾向がある。優れた耐衝撃性を得るには、少なくとも50重量%のEPDMが含まれている事が好ましい。

【0011】ポリ乳酸(A)との相溶性を考えた場合、乳酸と構造の似ているアクリル成分が構造中に導入されている事が好ましい。特に優れた相溶性を得るには、少なくとも10重量%のアクリルが含まれている事が好ましい。又、後述する過酸化物を添加する場合、構造中に反応性のある二重結合が導入されている事で、より相溶化反応が進み易くなり、得られる成型品の外観も優れる。

【0012】本発明のポリ乳酸系組成物のポリ乳酸(A)とEPDMを含む熱可塑性エラストマー(B)の混合比は、(A)/(B)の重量比で99/1~50/50である事が好ましい。ポリ乳酸(A)が、99重量%より多いと耐衝撃性の改善が困難であり、50重量%より少ないとポリ乳酸の特徴である高剛性が損なわれるだけでなく生分解性の観点からも好ましくない。

【0013】本発明のポリ乳酸系組成物のポリ乳酸(A)とEPDMを含む熱可塑性エラストマー(B)が、それぞれ単独及び/又は相互に架橋構造を有すると溶融張力を向上し、成形加工性に優れ、特に押出成形、ブロー成形に適した材料が得られる。特に相互に架橋構造を有する事で、熱可塑性エラストマーの分散性がより向上し、成形品の表面状態が改善される。

【0014】本発明においてラジカル反応開始剤(C)とは、過酸化物などラジカル発生剤の事を意味するが特に限定されるものではない。またラジカル反応開始剤としては油溶性開始剤のみでなくエマルジョン重合に用いられる水溶性開始剤を用いる事も可能である。油溶性開始剤の例としては、t-ブチルヒドロパーオキシド、

過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。またこれらのラジカル反応開始剤と亜硫酸塩類、スルホキシレート類との組み合わせによりなる、いわゆるレドックス系触媒として用いる事が出来る。有機過酸化物としては例えば、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類等が挙げられる。特に10時間半減期温度や活性酸素量、遊離水酸基の有無等の諸特性を総合的に判断してジアルキルパーオキシドが良い。

【0015】これらラジカル反応開始剤(C)を混合する事で、ポリ乳酸(A)と熱可塑性エラストマー(B)は、部分的に架橋反応が起こり相溶化する。

【0016】ラジカル反応開始剤(C)の添加量としては、混合する樹脂の総量(A+B)に対して、0.01~5.0重量部含まれる事が好ましい。0.01重量部以下では、混合される樹脂の相溶化が不十分となり、所望の物性が得られない。5.0重量部以上では、局所的なグラフト化反応によりゲルの発生が起こるだけでなく、加工性にも劣る結果となる。

【0017】本発明のポリ乳酸系組成物の製造方法を説明する。まず、ポリ乳酸(A)とEPDMを含む熱可塑性エラストマー(B)及びラジカル反応開始剤(C)の混合方法や混合装置は、特に限定されないが、連続的に処理できるものが工業的に有利で好ましい。例えば、ポリ乳酸(A)と熱可塑性エラストマー(B)及びラジカル反応開始剤(C)を所定比率で混合し、そのまま成形機のホッパー内に投入し、溶融させ、直ちに成形しても良い。又、各成分を溶融混合した後、一旦ペレット化し、その後で必要に応じて溶融成形しても良い。同じく、ポリマーをそれぞれ別に押出機などで溶融し、ラジカル反応開始剤(C)を一定量でフィードしながら所定比率で静止混合機及び/又は機械的攪拌装置で混合し、直ちに成形しても良く、一旦ペレット化しても良い。押出機などの機械的攪拌による混合と、静止混合機とを組み合わせても良い。均一に混合させるには、一旦ペレット化する方法が好ましい。溶融押出温度としては、使用する樹脂の融点及び混合比率を考慮して、適宜選択するが、通常100~250℃の範囲である。好ましくは120~220℃の範囲より選択する事が望ましい。反応溶融時間としては20分以内であることが好ましく、より好ましくは10分以内である。また熱可塑性エラストマー(B)が2成分以上からなる場合は、予め熱可塑性エラストマー(B)のみ溶融混合したものを用いても良く、または上記混合工程において同時期に行う事も可能である。

【0018】ラジカル反応開始剤(C)の添加方法としては特に限定されないが、上記のように予め3成分を混

合したものを熔融混合しても良く、液状物質であれば、プランジャ式ポンプやチューブポンプなど定量性の高いフィードポンプを用いて、ポリ乳酸(A)及び熱可塑性エラストマー(B)が熔融混合しているところに滴下しても良い。定量性の低いポンプを使用したりフィード量が安定して供給されない場合は局所的にラジカル反応が進行し、分解反応が起きたりミクロゲルの生成などの問題を生じる為好ましくない。またラジカル反応開始剤

(C)が分解する事が考えられるので、ラジカル反応開始剤を添加する点での温度は、少なくとも200℃以下であることが望ましい。好ましくは、そのラジカル反応開始剤(C)の10時間半減期温度+50℃以下の温度である事が望ましい。

【0019】又、材料の着色や酸化反応による分解を抑制する為、押出機内は窒素を流入し窒素雰囲気下で混合・反応させる事がより好ましい。

【0020】上記の方法で混合されたポリマーを、通常の成形機のホッパーに投入し、熔融後、成形を行う事で、本発明の成型品は容易に得られる。本発明の成型品としては、通常の成形機で成形できるすべての成形品を指しているが、フィルム、シート、被覆紙、ブロー成形体、射出成形体、押出し成形体、繊維(マルチフィラメント、モノフィラメント)、または不織布、包装材などに適している。

【0021】本発明によるポリ乳酸系組成物は、熔融混合時あるいは成形時に、副次的添加剤を加えていろいろな改質も可能である。副次的添加剤の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、静電気防止剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌剤、核形成剤等その他の類似の物が挙げられる。

【0022】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明及び以下の実施例、比較例において、重合体の重量平均分子量(Mw)はGPC分析によるポリスチレン換算値である。又、射出成形により試験片を作成し、JIS-K7113による引張試験、JIS-K7110硬質プラスチックのアイソット衝撃試験方法に準じて試験を行った。相溶性は射出成形により1mmtの名刺大プレートを作成し、その外観を目視評価しブレンドムラの有無を判断した。本実施例では、以下に示すポリ乳酸、熱可塑性エラストマー、ラジカル反応開始剤を使用し実験を行った。

【0023】<ポリ乳酸(P1)>

ポリ乳酸

島津製作所製 ラクティ#5000

重量平均分子量 200,000

05 <熱可塑性エラストマー(P2)>

AES樹脂(アクリル-EPDM-スチレン共重合体)

宇部サイコン製 UCLモディファイヤーレジネ700N

<ラジカル反応開始剤(O1)>

10 有機過酸化物(2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン)

化薬アクゾ製 カヤヘキサAD40C

炭酸カルシウム担持品

【0024】(実施例1)P1を90重量部とP2を10重量部をロッキングミキサーで混合し、定量フィーダを用いて窒素雰囲気下200℃の30mm同方向2軸押出機に連続的に供給し(平均滞留時間5分)、直径2mmのノズルにより押出し、水冷し切断する事で、ポリ乳酸系組成物チップ(PC1)を得た。そのチップPC1を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0025】(実施例2)P1を90重量部とP2を10重量部、O1を0.2重量部をロッキングミキサーで混合し、定量フィーダを用いて窒素雰囲気下200℃の30mm同方向2軸押出機に連続的に供給し(平均滞留時間5分)、直径2mmのノズルにより押出し、水冷し切断する事で、ポリ乳酸系組成物チップ(PC2)を得た。そのチップPC2を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0026】(実施例3~4)各ポリマー、添加剤の混合比を次の表1の様に、実施例1、2と同様に実施した。

35 【0027】(比較例1)P1を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0028】実施例1~4及び比較例1の結果を、表1に示す。

40 【表1】

| | P1 | P2 | O1 | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) | 破断点 伸度 (%) | アイソット 衝撃強度 (kJ/m ²) | 相溶性 目視評価 |
|------|-----|----|-----|---------------|----------------|------------------|---------------------------------------|-------------|
| 実施例1 | 90 | 10 | - | 60.3 | 2.50 | 10.6 | 9.50 | ○ |
| 実施例2 | 90 | 10 | 0.2 | 59.2 | 2.43 | 10.4 | 8.37 | ◎ |
| 実施例3 | 95 | 5 | - | 65.5 | 3.08 | 5.2 | 4.72 | ◎ |
| 実施例4 | 95 | 5 | 0.1 | 65.2 | 3.01 | 6.0 | 4.35 | ◎ |
| 比較例1 | 100 | - | - | 69.4 | 4.08 | 4.0 | 2.50 | - |

相溶性(混合状態) 目視評価 ◎・・・最良、○・・・良好、△・・・やや悪い

【0029】

【発明の効果】本発明に係る主としてポリ乳酸とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)を含む熱可塑性エラストマーからなる樹脂組成物は、流動性、成形性に優れ、射出成形品、押出成形品、

真空圧空成形品、ブロー成形品、繊維、マルチフィラメント、モノフィラメント、ロープ、織物、編み物、不織布、フィルム、シート、ラミネート、容器、発泡体、各種部品、その他の成形品を得るのに好適であり、得られる成形品は十分な機械的強度と耐熱性を有する。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム(参考) |
|----------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 3/24 | CFD | C 0 8 J 3/24 | CFD Z 4 L 0 4 7 |
| 5/00 | CES | 5/00 | CES |
| | CFD | | CFD |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | |
| 5/14 | | 5/14 | |
| C 0 8 L 23/16 | | C 0 8 L 23/16 | |
| D 0 1 F 6/92 | 3 0 7 | D 0 1 F 6/92 | 3 0 7 D |
| D 0 4 H 3/00 | Z B P | D 0 4 H 3/00 | Z B P E |

Fターム(参考) 3E086 AB01 BA02 BA15 BB84 BB85

DA08

4F070 AA16 AA47 AC56 AE08 GA05

35

GA10 GB02 GB04 GB08

4F071 AA13 AA15 AA15X AA20

AA20X AA43 BA01 BB05

BB06 BC01 BC02 BC07

4J002 BB152 CF181 DG036 EK006

40

EK016 EK036 EK046 EK056

EK066 EK086 EQ016 ET006

FD146

4L035 BB31 EE01 EE08

4L047 AA26 AB03 CB01 CB10

45